

PREPARATION OF HIGH-PERFORMANCE WATER- AND OIL-REPELLENT

Patent Number: JP54132694
Publication date: 1979-10-15
Inventor(s): MATSUO HITOSHI; others: 02
Applicant(s):: ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ■ JP54132694
Application Number: JP19780040256 19780407
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F291/08 ; C08F2/00
EC Classification:
Equivalents: JP1378302C, JP61050082B

Abstract

PURPOSE: To prepare a high-performance water- and oil-repellent useful for various fibers, textiles, etc., by the graft-polymerization of a polyfluoroalkyl group-containing vinyl monomer onto a hydroxyl group-containing backbone polymer.

CONSTITUTION: Graft polymerization of a mixture comprising (A) a backbone polymer having OH groups in the molecule (e.g. a copolymer of a terminal hydroxyl group-containing polyoxyethylene methacrylate with the other methacrylic acid esters, etc.), (B) a vinyl monomer having a 3-20C polyfluoroalkyl group (e.g. polyfluoroalkyl methacrylate, etc.), and (C) a graft polymerization catalyst, e.g. Ce(IV) ion-containing compound, etc., gives the desired polymer. Preferably the amount of the polyfluoroalkyl group in (B) is 10-900 parts by weight on the basis of 100 parts by weight of the backbone polymer, and the amount of the hydroxyl group in (A) is 0.01-40 wt%.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

特許公報(B2)

昭61-50082

⑤Int.Cl.⁴
C 08 F 291/08
C 09 K 3/18
//C 08 F 291/08
220:24)

識別記号

102

庁内整理番号

6681-4J
7229-4H

②④公告 昭和61年(1986)11月1日

発明の数 1 (全8頁)

④発明の名称 高性能撥水撥油剤の製造方法

①特 願 昭53-40256

③公 開 昭54-132694

②出 願 昭53(1978)4月7日

④昭54(1979)10月15日

⑦発 明 者 松 尾 仁 横浜市神奈川区栗田谷62
⑦発 明 者 関 隆 司 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑦発 明 者 林 孝 雄 逗子市逗子7-13-29
⑦出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号
⑦代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名
審 査 官 柿 沢 紀 世 雄

1

2

⑥特許請求の範囲

1 重合体分子中に-OH基を含有する幹重合体と炭素数3~20個のポリフルオロアルキル基含有のビニルモノマーとを、前記-OH基が結合している炭素原子上の水素原子を引き抜くかあるいは前記-OH基が結合している炭素原子と隣接炭素原子との間を切断する作用を有する触媒の存在下に反応せしめ、前記ビニルモノマーを前記-OH基が結合している炭素原子にグラフト重合させることを特徴とする撥水撥油剤の製造方法。

2 -OH基含有の幹重合体を水に溶解あるいは分散せしめて、水中でグラフト重合を実施する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 ビニルモノマーとして炭素数3~20個のパーフルオロアルキル基含有モノマーを使用する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

4 ビニルモノマーをポリフルオロアルキル基換算で幹重合体100重量部当り10~900重量部の割合でグラフト重合せしめる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

5 幹重合体重量基準で-OH基を0.01~40重量%含有する幹重合体を使用する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

6 ビニルモノマーがポリフルオロアルキル基含有アクリレート又はメタクリレートである特許請求の範囲第1項、第3項又は第4項記載の製造方

法。

7 触媒が幹重合体の-OH基に対する親和性の強い触媒である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

5 8 触媒がCe(IV)イオンを含む触媒である特許請求の範囲第1項又は第7項記載の製造方法。

9 触媒が酸化還元系触媒である特許請求の範囲第7項記載の製造方法。

10 触媒がFe(II)イオン及び酸化剤からなる触媒である特許請求の範囲第9項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、撥水撥油剤の製造方法に関し、更に詳しく言えば、特定の水酸基含有幹重合体にポリフルオロアルキル基含有ビニルモノマーを特定触媒の作用によりグラフト重合せしめることからなる高性能撥水撥油剤の製造方法に関するものである。

従来より、パーフルオロアルキル基を含有するアクリレート又はメタクリレートの如きポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の重合体、あるいはこれとアルキルアクリレート、無水マレイン酸、クロロブレン、ブタジエン、メチルビニルケトン、塩化ビニルの如き他の重合し得る化合物との共重合体よりなる撥水撥油剤は知られている。而して、かかる従来の撥水撥油剤は、一

般的にランダム共重合体からなるものが多い。

本発明者の研究によれば、ポリフルオロアルキル基含有ビニルモノマーを各種の幹重合体にグラフト重合せしめる場合には、ポリフルオロアルキル基がブロック化されるので、従来のランダム共重合体に比して効率よく繊維などの被処理基材の表面を覆うことができ、低濃度処理でも高い撥水撥油性を付与せしめ得るという事実が見出された。而して、特定の水酸基含有重合体を幹重合体として、Ce (IV) イオンを含む触媒の如き特定触媒的作用によりポリフルオロアルキル基含有ビニルモノマーをグラフト重合せしめると、円滑有利にグラフト重合体を得られ、高性能撥水撥油剤となし得ることを見出したものである。

本発明は、前記事実の発見に基いて完成されたものであり、重合体分子中に-OH基を含有する幹重合体と炭素数3~20個のポリフルオロアルキル基含有のビニルモノマーとを、前記-OH基が結合している炭素原子上の水素原子を引き抜くかあるいは前記-OH基が結合している炭素原子と隣接炭素原子との間を切断する作用を有する触媒の存在下に反応せしめ、前記ビニルモノマーを前記-OH基が結合している炭素原子にグラフト重合させることを特徴とする撥水撥油剤の製造方法を新規に提供するものである。

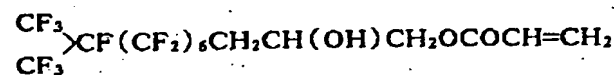
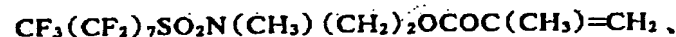
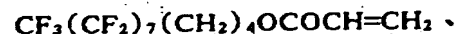
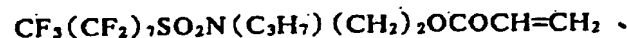
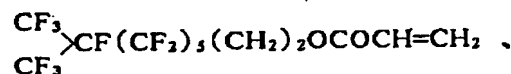
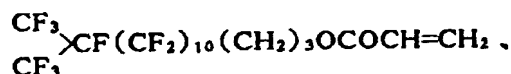
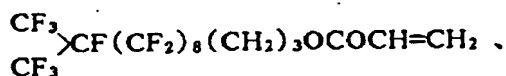
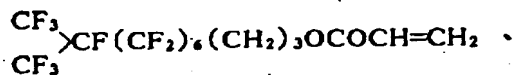
本発明によれば、ポリフルオロアルキル基がブロック化されたグラフト重合体が円滑有利に得られ、かかるグラフト重合体は、低濃度で高い撥水撥油性を発揮し得るものである。しかも、親水性基を含有せしめて汚れ脱離性能を付与する場合などにおいても、従来のランダム共重合体に比してより高い汚れ脱離性を発揮し得るものである。しかも、ポリフルオロアルキル基含有ビニルモノマーのグラフト重合反応率を高くすることができ、高性能撥水撥油剤の製造法として極めて工業的実施に有利である。

本発明においては、幹重合体として-OH基を含有するものと使用することが重要である。そして、特定触媒の使用により、前記-OH基が結合している炭素原子に対してポリフルオロアルキル基含有ビニルモノマーをグラフト化せしめることができる。かかる水酸基含有の幹重合体は、水酸基含有の単量体を重合あるいは共重合させて得られる。例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、

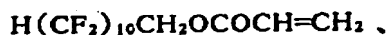
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレート、一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COO}-(\text{ALK}-\text{O})_x\text{H}$ (但し、式中のALKは炭素数2~6個の二価アルキレン基であり、 x は2~50の整数、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す) で表わされるポリオキシアルキレングリコールアクリレート又はメタクリレートなどが特定水酸基含有の単量体として例示され得る。その他、本発明においては、重合体分子中に-OH基を有するものであれば、各種の重合体が幹重合体として採用され得る。例えば、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール単位を含む共重合体、酢酸ビニルのケン化物、セルロース系ポリマーなどでも良い。

水酸基含有の幹重合体中の-OH基含有量は、特に限定されず、幹重合体の種類や目的用途などに応じて、広範囲にわたって変更可能である。本発明においては、幹重合体としてポリフルオロアルキル基含有のものも勿論採用可能であるから、かかる場合などにはグラフト重合によつて導入するポリフルオロアルキル基の量を減らすことが可能であり、幹重合体中の-OH基の含有量を小さいものにすることができる。また、幹重合体としてポリビニルアルコールなどを採用する如く、-OH基含有量の異なるものも採用可能である。更に、特定水酸基含有の単量体を他の各種単量体と共重合させた幹重合体などの場合、夫々の共重合割合を変えることにより、目的に適合させることができる。通常は、幹重合体重量を基準として、-OH基を0.01~40重量%、好ましくは0.5~40重量%含有するものが好適に採用され得る。特定水酸基含有量が余りに少なすぎる場合には、グラフト重合によるポリフルオロアルキル基のブロック化という目的が達成できない。尚、特定水酸基含有量が大きい幹重合体の場合には、ポリフルオロアルキル基含有ビニルモノマーのグラフト率を適宜コントロールすることができる。

本発明において、前記の如き幹重合体にグラフト重合するポリフルオロアルキル基含有のビニルモノマーとしては、炭素数3~20個のポリフルオロアルキル基を含有するものであれば、従来より公知乃至周知の化合物など、特に限定されずに種々のものを例示可能である。例えば、



の如き炭素数3～15個のパーフルオロアルキル基を含むアクリレート又はメタクリレートで代表されるビニルモノマーがあげられ得る。また、



の如きポリフルオロアルキル基含有のビニルモノマーなどもあげ得るのであるが、撥水撥油剤としては、前記の様なパーフルオロアルキル基を含有するものの方が望ましい。

本発明においては、入手の容易性その他を考慮するならば、ポリフルオロアルキル基含有のビニルモノマーとして、一般式 $\text{R}_1\text{ROCOCR}^1=\text{CH}_2$ (但し、式中の R_1 は3～20個の炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基、 R は0～10個の炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す) で表わされるアクリレート又はメタクリレー

トを採用するのが、広範囲な商業的利用に対して特に有利であると言える。尚、 R_1 は炭素数6～12個のパーフルオロアルキル基であることが、 R は炭素数2～4個のアルキレン基であることが、特に望ましいものである。

本発明においては、幹重合体の種類にもよるが、通常は幹重合体100重量部当りポリフルオロアルキル基含有ビニルモノマーをポリフルオロアルキル基換算で10～900重量部好ましくは80～400重量部程度グラフト重合せしめる。

本発明における幹重合体は、前記の如く特定水酸基含有の単量体を重合あるいは共重合させて得られるものであり得る。而して、特定水酸基含有の単量体との共重合による幹重合体に採用可能な単量体としては、広範囲にわたって例示可能であり、例えばエチレン、酢酸ビニル、弗化ビニル、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、ベンジルアクリレー

ト又はメタクリレート、ビニルアルキルエーテル、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、グリシジルアクリレート、無水マレイン酸、ブタジエン、クロロブレン、イソブレンなどがあげられる。かかる幹重合体の選定は、目的とする撥水撥油剤の各種用途に対する性能面で重要である。例えば、特定水酸基以外の親水性基を幹重合体に含有せしめておくことによつて、汚れ脱離性能を付与したり、あるいはN-メチロールアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル、ジアセトアクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミド、エチレンジメタクリレート、ポリオキシエチレンジメタクリレートの如き硬化性モノマーの共重合させることによつて、耐久性を付与したりすることができる。勿論、前記の如きポリフルオロアルキル基含有ビニルモノマーを幹重合体の構成単位として共重合させておくことも可能である。その他、各種モノマーの選定により選択溶解性、柔軟性、触感など種々の性質を適当に改善し得るものである。

汚れ脱離性能を付与する場合に採用される親水性基含有ビニルモノマーとしては、幹重合体に親水性基含有の側鎖を付与し得ることが重要である。而して、望ましくは非イオン系又はアニオン系の親水性基を含有するものが選定される。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸の如きカルボキシル基(—COOH)を有する重合性カルボン酸、重合性カルボン酸のアルキレンオキサイド付加物、即ち

$$\begin{aligned} &\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-2}\text{H}, \\ &\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-2}\text{H}, \\ &\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4-5}\text{H}, \\ &\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}, \\ &\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}, \\ &\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3, \\ &\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{CH}_3, \\ &\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-2}\text{CH}_3, \\ &\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-2}\text{CH}_3 \text{ など一般式} \\ &\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^2 \end{aligned}$$

(但し、式中の R^1 、 R^2 は水素原子又はメチル基、 n は1~50の整数を示す)で表わされる化合物、

ビニルピロリドン、前記重合性カルボン酸のアミド、重合性スルホン酸及びそのアミド、水酸基含有重合性化合物、ジアセトンアクリルアミド、重合性リン酸誘導体などがあげられ得る。而して、本発明においては、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、エーテル基、カルボニル基、カルボキシルアミド基、スルホンアミド基、ホスホン基の如き非イオン系又はアニオン系の親水性基含有の側鎖を幹重合体に付与し得る重合性化合物が好ましく採用される。特に、重合性カルボン酸のアルキレンオキサイド付加物が好適である。尚、特定水酸基含有モノマーは、本発明のグラフト点とな

る $\begin{array}{c} | \\ \text{—C—} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 基付与モノマーとしても採用され得る。

本発明においては、前記グラフト重合に当り、—OH基が結合している炭素原子上の水素原子を引き抜くかあるいは—OH基が結合している炭素原子と隣接炭素原子との間を切断する作用を有する特定触媒を使用することが重要である。かかる触媒の採用により、ポリフルオロアルキル基含有ビニルモノマーを効率よく—OH基が結合している炭素原子にグラフト重合せしめることができる。而して、かかる触媒としては、幹重合体の—OH基に対する親和性の強いものを選定するのが望ましい。具体的には、Ce(IV)イオンを含む触媒が特に好適であり、Ce(IV)イオンがCe(III)イオンに変化する際に—OH基が結合している炭素原子上の水素原子引き抜き作用を発揮する。勿論、かかるCe(IV)イオン含有触媒に酸化剤を組合せることも可能であり、Ce(III)イオンをCe(IV)イオンに活性化させるのに有効である。例えば、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{—HNO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ の如き形態でCe(IV)イオン含有触媒を使用するのが好適である。

また、本発明においては、特定触媒として前記の水素原子引き抜き作用あるいはC—C間切断作用を有するものであれば、種々のものが広範囲に採用され得る。例えば、所謂レドックス系触媒として知られている触媒から選定可能である。具体例にて示すならば、酸化剤として過酸化水素、有機過酸、過硫酸塩などを組合せて使用することが

可能である。かゝる酸化還元系触媒は、 $-OH$ 基が結合している炭素原子上の水素原子引き抜きに対して何らかの機構で作成し得る。例えば、 $Fe(II)$ イオンと過酸化水素との組合せ触媒では、 $Fe(II)$ イオンが $Fe(III)$ イオンに変化する際

に水素原子引き抜きに関与するなどである。

而して、かゝる酸化還元系触媒の場合にも、幹

重合体の $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ OH \end{array}$ 基に対する親和性の強いもの

が、本発明において好適に採用され得る。

本発明におけるグラフト重合は、通常は幹重合体を水に溶解あるいは分散せしめて、水中で実施するのが望ましい。グラフト重合条件には特に限定はないが、重合温度 $0 \sim 100^{\circ}C$ 、好ましくは $20 \sim 60^{\circ}C$ 程度で、重合時間 $10 \sim 50$ 時間、好ましくは $30 \sim 20$ 時間程度が採用される。水性媒体中に有機溶剤を添加しても良く、例えばテトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、エチルプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどの水溶性エーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどの水溶性ケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、などのアミド類、あるいは第三級ブタノールなどが例示される。また、乳化剤も使用可能であり、特に幹重合体が水難溶性あるいは容易に分散しない系、あるいはポリフルオロアルキル基含有ビニルモノマーを細かく分散させるために好適である。乳化剤はノニオン、カチオン、アニオンいずれでもよいが、活性水素をもたないものが好ましい。而して、特定触媒の使用量は、モノマー 100 重量部に対して、 0.1 部から 10 部、好ましくは 1 部から 5 部程度が採用される。

本発明において、幹重合体を重合反応で得るためには、種々の重合反応の方式や条件が任意に選択でき、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、放射線重合、光重合など各種の重合方式のいずれをも採用できる。例えば、共重合しようとする前記の如き各種化合物の混合物を、界面活性剤などの存在下に水に乳化させ攪拌下に共重合させる方法が採用され得る。重合開始源として、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩の如き各種の重合開始剤、更には γ -線の如き電離性放射線などが採用され得る。また、界面活性剤としても、陰

イオン性、陽イオン性あるいは非イオン性の各種乳化剤のほとんど全てを使用できる。而して、原料の重合し得る化合物を、適当な有機溶剤に溶かし、重合開始源（使用する有機溶剤に溶ける過酸化物、アゾ化合物あるいは電離性放射線など）の作用により、溶液重合させることもできる。溶液重合に好適な溶剤は、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、メチルクロロホルムなどである。このようにして得られる幹重合体が本発明のグラフト重合に供されるが、本発明においては、例えば水性媒体中で幹重合体を得、これを分離することなくグラフト重合にかけることも可能である。

かくして得られる本発明のグラフト重合体よりなる撥水撥油剤は、常法に従つて乳濁液、溶剤溶液、エアゾールなど任意の形態に調製される。例えば、前記の如く、水中での乳化重合法によつて水性乳濁液が直接に調製され得る。また、溶剤溶液型のものは、乳化重合法などで得たグラフト重合体を、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、メチルクロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、及びテトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンの如き塩化飽和炭化水素類などの適当な有機溶剤の 1 種または 2 種以上の混合物中に溶解させても調製され得る。また、エアゾール型のものは、前記の如き溶液型の溶剤溶液を調製し、更にこれにジクロロジフルオロメタン、モノフルオロトリクロロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン等の噴射剤を添加して適当な容器に充填すれば良い。

本発明により得られる撥水撥油剤は、被処理物品の種類や前記調製形態（溶剤溶液型、エアゾール型など）などに依じて、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば、水性乳濁液や溶剤溶液型のものである場合には、浸漬塗布等の如き被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用され得る。又、必要ならば適当なる架橋剤と共に適用し、キュアリングを行なつても良い。尚、エアゾール型の撥水撥油剤では、これを単に被処理物に噴射吹き付けするだけで良く、直ちに乾燥して充分な撥水撥油性を発揮させ得る。更に、本発明の撥水撥油剤は、フルオロアルキル基含有の重合体に、他の重合体ブ

11

レンダーを混合しても良く、他の撥水剤や撥油剤
或いは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定
剤、防シワ剤など適宜添加剤を添加して併用する
ことも勿論可能である。

本発明の撥水撥油剤で処理され得る物品は、特
に限定なく種々の例をあげることが出来る。例え
ば、繊維織物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石
綿、レンガ、セメント、金属及び酸化物、窯業製
品、プラスチック、塗面およびプラスチックなどが
ある。而して、繊維織物としては、綿、麻、羊
毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポ
リエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリ
ロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンの
如き種々の合成繊維、レーヨン、アセテートの如
き半合成繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維の如
き無機繊維、或いはこれらの混合繊維の織物があ
げられる。

次に本発明の実施例について更に具体的に説明
するが、この説明が本発明を限定するものでない
ことは勿論である。以下の実施例中に示す撥水
性、撥油性については、次の様な尺度で示してあ
る。即ち、撥水性はJISL-1005のスプレー法に
よる撥水性No（下記第1表参照）をもつて表わ
し、撥油性は下記第2表に示された試験溶液を試
料布の上に、二ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30
秒後の浸透状態により判定する（AATCC-
TM118-1966）。

第 1 表

撥水性 No.	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏面が完全に湿潤を示すもの

12

第 2 表

撥油 性No.	試 験 溶 液	表面張力 dyne/cm 25°C
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35/Nujol 65混合溶液	29.6
1	Nujol	31.2
0	1に及ばないもの	—

尚、撥水性No、撥油性Noに、+印を付したもの
は、それぞれの性能がわずかに良好なものを示
す。

また、汚れ脱離性能（SR性）の試験は次の如
く行つた。即ち、水平に敷いた吸取り紙の上に試
験布を広げ、ダートイーモーターオイル
（SAE20W-40、小型乗用車にて400km走行後排
出したもの）を5滴滴下し、その上にポリエチレ
ンシートをかけて、2kgの分銅をのせ、60秒後に
分銅をポリエチレンシートを取りはずし、余分の
オイルを拭き取り室温で1時間放置した後、電気
洗濯機で試験布とバラスト布で1kgにし、洗剤
（スーパーザブ：商品名）60g、浴量35ℓ、50
℃、10分間処理し、すすぎ、風乾する。乾燥した
試験布は、残存シミの状態を判定標準写真板と比
較し、該当する判定級（第3表参照）をもつて表
わす。なお判定標準写真板はAATCC Test
Method 130-1970のものを使用した。

第 3 表

判定級	判 定 標 準
1.0	著しくシミが残っているもの
2.0	相当にシミが残っているもの
3.0	僅かにシミが残っているもの
4.0	シミが目立たないもの
5.0	シミの残らないもの

実施例 1

R, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (Rfは C_8F_{17} /

$C_{10}F_{21}/C_{12}F_{25} = 3/2/1$ で平均 C_9F_{19} である。尚、 $R_1CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ を以下FAと呼ぶ) 45g、 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_6CH_3$ (M-9G) 75g、 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_2H$ (PE-90) 22.5g、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル (N-MAM-BE) 7.5g、アゾビスイソブチルアミジン2塩酸塩 3g、テトラヒドロフラン 375g、脱酸素イオン交換水 150g を、水銀温度計及びポリテトラフルオロエチレン製三日月型羽根の攪拌機を装着した硝子製四ツ口フラスコ (内容積 2ℓ) に入れ、窒素気流下で攪拌させ約 1 時間後、ゆつくり攪拌しながら 60°C で 20 時間共重合反応せしめ、幹重合体を合成した。反応終了後、室温まで冷却し、イオン交換水 300g を加える。次に、攪拌しながら FA 45g を加え、40°C に保った後、 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 2g を加え、10 時間反応させる。ガスクロマトグラフィーにより、後段で仕込んだ FA の反応率を調べたところ 99.1% であった。また、生成物の一部をとって乾燥し、グラフ

ト率を調べたところ、トリクロロトリフルオロエタン (R-113) に未溶解部分は 93.5% であった。

このグラフト共重合体乳濁液を、固形分濃度が 0.5 重量% になるようにイオン交換水で希釈調整した後、この希釈液にポリエステルと木綿の混紡*

*ブロード布 (ポリエステル 65%、木綿 35%) を 1 分間浸漬し、2 本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピッキングを 80% とした。次いで、100°C で 3 分間乾燥、さらに 150°C で 3 分間熱処理することにより撥水撥油処理した。このように処理された布は、撥油性 7、撥水性 90、SR 性 5 を示した。

比較例 1

実施例 1 のグラフト共重合体と同じ組成、即ち FA : 46.2 / M-9G : 38.5 / PE-90 : 11.5 / N-MAM-BE : 3.8 (モル比) のモノマー混合物をランダム共重合させた乳濁液 (ランダム共重合体の R-113 未溶解部分は 98.5% である) の、同じ固形分濃度、同処理条件での布は、撥油性 5、撥水性 50、SR 性 4 であった。

実施例 2~4

実施例 1 と同様の方法で、下記第 4 表の組成、溶媒、乳化剤で製造したグラフト共重合体乳濁液を固形分濃度 0.5 重量% になるようにイオン交換水で希釈調整して、実施例 1 と同様に撥水撥油処理を行なった。処理された布の性能は下記第 4 表の通りであった。尚、グラフト重合には、FA 60 重量部のうち 30 重量部を使用し、残りの FA 30 重量部と下記第 4 表の他の成分とで幹重合体を合成した。下記第 4 表には、グラフト共重合体の R-113 未溶解部分も示してある。

第 4 表

実施例	共重合組成 (重量部)	乳化剤 (重量%)	溶媒 (重量部)	R-113 未 溶解部分 (%)	撥水性	撥油性
2	FA/MMA/PE-90/N-MAM-BE (60)(25)(10)(5)	FDMC (2%)	THF/水 (150/150)	93.8	100	7
3	FA/MMA/HEM/N-MAM-BE (60)(25)(10)(5)	同上	同上	93.3	100	6
4	FA/MMA/HEM/N-MAM-BE (60)(25)(10)(5)	GAFAC (2%)	同上	91.8	100	6

尚、前記第 4 表において、MMA はメチルメタクリレート、HEA はヒドロキシエチルアクリレート、FDMC は三級アミン酢酸塩 (カチオン系乳化剤)、GAFAC はリン酸エステル (アニオン系乳化剤)、THF はテトラヒドロフランを夫々示している。

比較例 2~4

実施例 2~4 と同様の組成のランダム共重合体乳濁液の性能を下記第 5 表に示す。比較例 23、4 は、夫々実施例 2、3、4 に対応するものであり、他の条件は同様である。

15

第 5 表

	R-113 未溶解部 分(%)	撥水性	撥油性
比較例2	98.6	70	5
〃 3	99.1	60	5
〃 4	99.0	60	5

実施例 5

実施例1の前段と同様にして、FA45g、M-9G75g、PE-90、22.5g、N-MAM-BE7.5g

16

の組成で共重合反応させた幹重合体を合成した。反応終了後、20℃まで冷却し、イオン交換水300gを加える。次に、攪拌しながらFA45gを加え25℃に保持した後、50% H₂O₂ 水 0.1g、5 (NH₄)₂Fe (SO₄)₂ 1.0gを加え、5時間反応させた。後段のFA反応率は99.5%、R-113未溶解部分は90.8%であった。

得られるグラフト共重合体乳濁液を使用して、実施例1と同様に撥水撥油処理した結果、処理された布は撥油性6、撥水性80、SR性5を示した。